

Docket No. 206138US0/hc

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yoshihiko YANO

SERIAL NO: 09/834,950

FILED: April 16, 2001

FOR: FLUORESCENT THIN FILM, ITS FABRICATION PROCESS, AND EL PANEL

GAU: 1762

EXAMINER:

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-115666	April 17, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

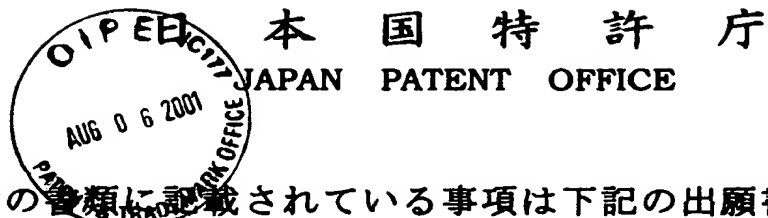
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 4月17日

出願番号

Application Number:

特願2000-115666

出願人

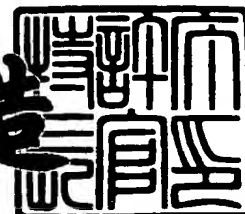
Applicant(s):

ティーディーケイ株式会社

2001年 4月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3033311

【書類名】 特許願

【整理番号】 2000P102

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05B 33/10

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 ティーディーケー株式会社内

【氏名】 矢野 義彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケー株式会社

【代表者】 澤部 肇

【代理人】

【識別番号】 100082865

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井陽一

【電話番号】 3839-0367

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007146

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体薄膜とその製造方法および E L パネル

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 母体材料が希土類硫化物、または希土類セレン化物を主成分とし、母体材料に用いた希土類元素と異なる希土類元素を発光中心として添加した蛍光体薄膜。

【請求項 2】 母体材料が希土類チオアルミネート、希土類チオガレード、および希土類チオインレートから選ばれた少なくとも 1 つの化合物を主成分とする請求項 1 の蛍光体薄膜。

【請求項 3】 前記母体材料に用いた希土類元素が Y、L a、C e、P r、N d、G d、T b、H o、および E r から選択される元素である請求項 1 または 2 の蛍光体薄膜。

【請求項 4】 前記母体材料がランタンチオアルミネート、ネオジウムチオアルミネートである請求項 1 ～ 3 のいずれかの蛍光体薄膜。

【請求項 5】 前記発光中心として添加された希土類元素が、少なくとも C e、E u、T b および T m から選択された一つの元素である請求項 1 ～ 4 のいずれかの蛍光体薄膜。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 記載の蛍光体薄膜を有する E L パネル。

【請求項 7】 請求項 1 の蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、

H<sub>2</sub>S ガスを導入した真空槽内に、少なくとも希土類金属蒸発源と、発光中心が添加された III 族硫化物蒸発源とを有し、

これらの蒸発源の各々から希土類金属および III 族硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と H<sub>2</sub>S ガスを結合させて硫化物蛍光体薄膜を得る硫化物薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、無機 E L 素子に用いられる硫化物発光層に関し、特に発光層に用い

られる蛍光体薄膜とこれを用いたELパネルに関する。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、小型または、大型軽量のフラットディスプレイとして、薄膜EL素子が盛んに研究されている。黄橙色発光のマンガン添加硫化亜鉛からなる蛍光体薄膜を用いたモノクロ薄膜ELディスプレイは図2に示すような薄膜の絶縁層2, 4を用いた2重絶縁型構造で既に実用化されている。図2において、基板1上には所定パターン下部電極5が形成されていて、この下部電極5上に第1の絶縁層2が形成されている。また、この第1の絶縁層2上には、発光層3、第2の絶縁層4が順次形成されるとともに、第2の絶縁層4上に前記下部電極5とマトリクス回路を構成するように上部電極6が所定パターンで形成されている。

#### 【0003】

さらに、ディスプレイとしてパソコン用、TV用、その他表示用に対応するためにはカラー化が必要不可欠である。硫化物蛍光体薄膜を用いた薄膜ELディスプレイは、信頼性、耐環境性に優れているが、現在のところ、赤色、緑色、青色の3原色に発光するEL用蛍光体の特性が十分でないため、カラー用には不相当とされている。青色発光蛍光体は、母体材料としてSrS、発光中心としてCeを用いたSrS:CeやZnS:Tm、赤色発光蛍光体としてはZnS:Sm、CaS:Eu、緑色発光蛍光体としてはZnS:Tb、CaS:Ceなどが候補であり研究が続けられている。

#### 【0004】

これらの赤色、緑色、青色の3原色に発光する蛍光体薄膜は発光輝度、効率、色純度に問題があり、現在、カラーELパネルの実用化には至っていない。特に、青色は、SrS:Ceを用いて、比較的高輝度が得られてはいるが、フルカラーディスプレイ用の青色としては、輝度が不足し、色度も緑側にシフトしているため、さらにより青色発光層の開発が望まれている。

#### 【0005】

これらの課題を解決するため、特開平7-122364号公報、特開平8-134440号公報、信学技報EID98-113、19-24ページ、およびJp

n.J.Appl.Phys.Vol.38、(1999) pp. L1291-1292に述べられているように、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Ce}$ や、 $\text{BaAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 等のチオガレートまたはチオアルミネート系の青色蛍光体が開発されている。これら、チオガレート系蛍光体では、色純度の点では問題ないが、輝度が低く、特に多元組成であるため、組成の均一な薄膜を得難い。組成制御性の悪さによる結晶性の悪さ、イオウ抜けによる欠陥の発生、不純物の混入などによって、高品質の薄膜が得られず、そのため輝度が上がらないと考えられている。特に、チオアルミネートは組成制御性に困難を極める。

## 【 0 0 0 6 】

チオアルミネート系の薄膜の作成は、特開平 8 - 1 3 4 4 4 0 号公報に述べられているように、例えば得ようとする  $\text{BaAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$  薄膜と同組成のターゲットを作成し、スパッタリングにより発光層を得る方法。Jpn.J.Appl.Phys.Vol.38、(1999) pp. L1291-1292に述べられているように、 $\text{BaS} : \text{Eu}$  と  $\text{Al}_2\text{S}_3$  2つのペレットを作製し、二源パルス電子ビーム蒸着法により  $\text{BaAl}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$  を得る方法がある。

## 【 0 0 0 7 】

また、特開平 7 - 1 2 2 3 6 4 号公報には、 $\text{SrIn}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$  発光層を得る方法として、MBE法により、 $\text{H}_2\text{S}$  ガスを導入した真空槽で  $\text{Sr}$  金属、 $\text{In}$  金属および  $\text{EuCl}_3$  を源として蒸発させて、基板上に、 $\text{SrIn}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$  発光層を形成する方法が記載されている。しかしながら、この方法では、母体材料 ( $\text{SrIn}_2\text{S}_4$ ) の金属と発光中心物質 ( $\text{Eu}$ ) の各々の源を制御して、発光中心の量を正確に制御することは極めて困難である。例えば、 $\text{Sr}$  と  $\text{In}$  のモル比を 1 : 1 に制御し、 $\text{H}_2\text{S}$  による硫化反応を起こさせ、かつ  $\text{Eu}$  を母体材料とのモル比で 99.5 : 0.1 とし、かつ  $\text{Ce}$  の 0.1 の量のバラツキを 5% 以下にすることは、現状の蒸発プロセスでは不可能に近い。ちなみに、LSI の電極として用いられる  $\text{Al}$  電極では、比較的蒸着源が安定していても、蒸着プロセスにおける  $\text{Al}$  薄膜の膜厚のバラツキは約 5% である。このことから、 $\text{Eu}$  の濃度を精度 5% 以下に制御することが極めて困難であることがわかる。

## 【 0 0 0 8 】

一方、青色以外の赤、緑の E L 薄膜について、赤色発光蛍光体  $ZnS : Sm$ 、 $CaS : Eu$ 、緑色発光蛍光体  $ZnS : Tb$ 、 $CaS : Ce$  などそれぞれの組成のターゲットまたはペレットを作製し、スパッタ法または E B 蒸着法によると比較的高輝度に発光する蛍光体薄膜が得られる。

## 【 0 0 0 9 】

フルカラー E L パネルを実現する上では、青、緑、赤用の蛍光体を、安定に、低コストで実現する蛍光体材料、作製プロセス蛍光体が必要であるが、上記したように蛍光体薄膜の母体材料や発光中心材料の化学的あるいは物理的な性質が、個々の材料により異なっているために、蛍光体薄膜の種類によって、製造方法が異なる。一つの材料で高輝度を得るための製膜方法とすると、他の色の蛍光体薄膜の高輝度が実現できないため、フルカラーの E L パネルの製造工程を考えると、複数種類の製膜装置が必要になってしまい、製造工程は一層複雑になり、パネルの製造コストが高くなる。

## 【 0 0 1 0 】

また、上記した青、緑、赤、の E L 蛍光体薄膜の E L スペクトルは、すべてブロードであり、フルカラー E L パネルに用いる場合には、パネルとして必要な、RGB をフィルタを用いて、E L 蛍光体薄膜の E L スペクトルから切り出さなければならない。フィルターを用いると製造工程が複雑になるばかりか、最も問題なのは、輝度の低下である。フィルターを用いて RGB を取り出すと、青、緑、赤、の E L 蛍光体薄膜の輝度は、10～50% のロスがでるため、輝度が低下し、実用にならない。

## 【 0 0 1 1 】

上記に示した問題を解決するために、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に発光する赤、緑、青の蛍光体薄膜材料および、同一の製膜手法や製膜装置を用いて高い輝度を得ることが可能となる、化学的あるいは物理的な性質が類似した、蛍光体母体材料や発光中心材料が求められていた。

## 【 0 0 1 2 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、フィルタを必要としない、色純度の良好な、特にフルカラー

EL用のRGBに適した蛍光体薄膜とその製造方法およびELパネルを提供することである。

【0013】

また、フルカラーELパネルの製造工程を簡略化し、輝度のバラツキが少なく、歩留まりを上げ、製造コストを低減することが可能な蛍光体薄膜とその製造方法およびELパネルを提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記(1)～(7)のいずれかの構成により達成される。

(1) 母体材料が希土類硫化物、または希土類セレン化物を主成分とし、母体材料に用いた希土類元素と異なる希土類元素を発光中心として添加した蛍光体薄膜。

(2) 母体材料が希土類チオアルミネート、希土類チオガレート、および希土類チオインレートから選ばれた少なくとも1つの化合物を主成分とする上記(1)の蛍光体薄膜。

(3) 前記母体材料に用いた希土類元素がY、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Ho、およびErから選択される元素である上記(1)または(2)の蛍光体薄膜。

(4) 前記母体材料がランタンチオアルミネート、ネオジウムチオアルミネートである上記(1)～(3)のいずれかの蛍光体薄膜。

(5) 前記発光中心として添加された希土類元素が、少なくともCe、Eu、TbおよびTmから選択された一つの元素である上記(1)～(4)のいずれかの蛍光体薄膜。

(6) 上記(1)～(5)記載の蛍光体薄膜を有するELパネル。

(7) 上記(1)の蛍光体薄膜を蒸着法により形成する製造方法であって、 $H_2S$ ガスを導入した真空槽内に、少なくとも希土類金属蒸発源と、発光中心が添加されたIII族硫化物蒸発源とを有し、

これらの蒸発源の各々から希土類金属およびIII族硫化物原料を蒸発させ、基板上に堆積する際にそれぞれの原料物質と $H_2S$ ガスを結合させて硫化物蛍光体



薄膜を得る硫化物薄膜の製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明は、同一の製膜手法として反応性蒸着法を用いて、化学的あるいは物理的な性質が類似した希土類元素を用いた化合物材料を合成した結果得られた発明であり、得られた蛍光体薄膜は赤から青までの広範囲にわたる様々な色の発光を放射するようになる。

【0016】

本発明の蛍光体薄膜は、母体材料が希土類硫化物、または希土類セレン化物を主成分とし、好ましくは希土類チオアルミネート、希土類チオガレード、希土類チオインレートから選ばれた少なくとも1つの化合物を主成分とし、母体材料に用いた希土類元素と異なる希土類元素を発光中心として添加したものである。

【0017】

希土類は、硫化物、セレン化物として安定に存在し、従来用いられていたBa、Sr、Caなどのアルカリ土類系のチオアルミネート、チオガレート、およびチオインレートを作製する途中の工程で形成される化合物BaS、SrSなどに比べ安定であり、湿度、酸化に強いので、蛍光体薄膜形成工程でのコンタミネーションが少なく、高品質の蛍光体薄膜が得られる。

【0018】

母体材料は、希土類硫化物、または希土類セレン化物を主成分とし、好ましくは希土類硫化物、特に希土類チオアルミネート、希土類チオガレード、希土類チオインレートから選ばれた少なくとも1つの化合物を主成分とすることが好ましい。

【0019】

母体材料の希土類チオアルミネート、希土類チオガレード、希土類チオインレート、チオセネートは、

組成式  $(RS)_x (M_2S_3)_y : Re$

〔但し、RとReは希土類元素を示し、 $R \neq Re$ 、MはAl、Ga、およびIn

から選ばれた少なくとも一つの元素、 $x$ と $y$ は整数であり、同一でも異なっているてもよい]

で表されるものであることが好ましい。

#### 【0020】

上記組成式について説明すると、 $R$ と $Re$ は異なる元素である。すなわち $R$ を構成元素とした母体材料で結晶を構成し、この結晶場内で添加した $R$ が発光中心となるり、 $EL$ 発光を示すため、 $R$ と $Re$ は異なる元素でなくてはならない。 $R$ は希土類元素のうち、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Dy$ 、 $Yb$ は金属状態で昇華性が高く、薄膜合成中、組成制御が難しい材料であるため、 $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Lu$ が好ましい。また、希土類元素の希少性すなわち材料コストを考えると、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Ho$ 、 $Er$ が特に好ましい。さらにこの中でも、 $La$ 、 $Nd$ が結晶性の高い化合物が得られるため、最も好ましい。

#### 【0021】

また、セレン化物としては、特に限定されるものではないが、希土類セレナアルミネート [ $R_xAlySez$  :  $R=Sc$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ および $Lu$ のいずれかを表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ =整数でありそれぞれ異なっているてもよい]、希土類セレナガレート [ $R_xGaySe$  :  $R=Sc$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ および $Lu$ のいずれかを表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ =整数でありそれぞれ異なっているてもよい]、希土類セレナインレート [ $R_xInySez$  :  $R=Sc$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ および $Lu$ のいずれかを表し、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ =整数でありそれぞれ異なっているてもよい] が好ましい。

#### 【0022】

発光中心としての添加する希土類 $Re$ は、少なくとも $Sc$ 、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Lu$ 、 $Sm$ 、 $Eu$ 、 $Dy$ 、 $Yb$ から選択されるが、 $Ce$ 、 $Eu$ 、 $Tb$ および $Tm$ が好ましい。これらの元素は、( $RS$ ) $_x$ ( $M_2S_3$ ) $_y$ 化合物結晶場内で有効な遷移を有し、高輝度な発光が得られる。

## 【0023】

このような蛍光体薄膜を得るのは、たとえば、以下の多元反応性蒸着法によることが好ましい。

## 【0024】

希土類金属、硫化アルミニウムを蒸発させ、基板上で反応させてチオアルミネート薄膜を得る。ここでは、希土類チオアルミネートを中心に説明するが、チオガレド、チオインレートを得る場合、硫化ガリウム、硫化インジウムなどのII族硫化物を用いればよい。硫化を促進させるため、イオウ供給源としては、硫化水素ガス ( $H_2S$ ) を用いることが好ましい。

## 【0025】

硫化アルミニウムは、化学量論組成に対し、10%程度偏倚していてもよいが、硫化物に発光中心を加えて、蒸発源を作製するときの発光中心の添加量の精度を上げるためにはできるだけ化学量論組成に近いことが好ましい。

## 【0026】

硫化アルミニウムには、発光中心を加える。硫化アルミニウムには、数 mol% 以下の発光中心を均一に添加することが可能で、これを用いたペレット、粉体、圧粉体、固まりなどを蒸発させる。発光中心物質は、硫化アルミニウムとともに蒸発して基板上に達し、チオアルミネート系発光層中に微量の発光中心を制御性よく添加できる。すなわち硫化アルミニウムは不純物物質（発光中心）のキャリアとしての働きを有し、チオアルミネート中へ 1 mol% 以下の発光中心を精度よく、均一に添加することができる。

## 【0027】

発光中心は、上述した希土類を添加する。添加する希土類は、金属、フッ化物または硫化物の形で原料に添加する。添加量は、原料と形成される薄膜で異なるので、適当な添加量となるように原料の組成を調整する。

## 【0028】

本発明の蛍光体薄膜は、チオアルミネート系材料、特に希土類チオアルミネート系材料に対して発光中心として Eu を添加したものが好ましい。すなわち、 $H_2S$  ガス雰囲気中で、La 金属と、EuS を添加した  $Al_2S_3$  を源として蛍光体

薄膜を形成することが好ましい。

【0029】

蒸発方法、蒸発源には、EB（エレクトロンビーム）、抵抗加熱、レーザー、K-セル〔クヌーセンセル（Knudsen Cell）〕など公知の方法、蒸発源によればよい。なお、本発明ではK-セルは抵抗加熱蒸発源の一種とする。特に、Sm、Eu、Dy、Ybは抵抗加熱およびK-セルによるものが好ましく、その他の希土類硫化物および硫化アルミニウムは、EBによる蒸発が好ましい。各材料の蒸発速度は、成膜しようとする膜の組成により異なるが、それぞれ5～50 nm/sec 程度である。

【0030】

蒸着中の基板温度は、100℃～1000℃、好ましくは、350℃～800℃さらに好ましくは、450℃～700℃とすればよい。基板温度が高すぎると、母体材料の薄膜表面の凹凸が激しくなり、薄膜中にピンホールが発生し、EL素子に電流リークの問題が発生する。このため、上述の温度範囲が好ましい。また、成膜後のアニール処理を行うことがこの好ましい。アニール温度は、好ましくは600℃～1000℃、特に800℃～900℃である。

【0031】

本発明では、チオアルミネートの組成制御が可能となるばかりか、チオアルミネートの結晶性も向上する。チオアルミネート薄膜、例えば $\text{LaAl}_2\text{S}_4$ のLa、AlとSがそれぞれ1：2：1に容易に制御可能となるため、結晶性が高くなるのと同時に、基板表面でのS、Al、La、 $\text{Al}_2\text{S}_3$ 、LaSおよびこれらのクラスターの表面拡散により、それぞれの元素が安定な結晶サイトに位置してゆくため、高結晶性の薄膜が得られる。特にEL素子は、高電界の下での発光現象であるため、高輝度の蛍光体薄膜を得るためには、母体材料の結晶性を高める必要がある。本発明によれば、容易に結晶化するものが得られる。また必要により、S等のガスを導入してもよい。

【0032】

形成された硫化物蛍光薄膜は、高結晶性の薄膜であることが好ましい。結晶性の評価は、例えばX線回折により行うことができる。結晶性をあげるためには、

できるだけ基板温度高温にする。また、薄膜形成後の真空中、 $N_2$  中、Ar 中、 $S$  蒸気中、 $H_2S$  中などでのアニールも効果的である。

## 【0033】

発光層の膜厚としては、特に制限されるものではないが、厚すぎると駆動電圧が上昇し、薄すぎると発光効率が低下する。具体的には、蛍光材料にもよるが、好ましくは100～2000nm、特に150～700nm程度である。

## 【0034】

蒸着時の圧力は好ましくは $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-1}$  Pa ( $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$  Torr) である。特に硫化を促進するために、 $H_2S$  ガス導入量を調整して $6.65 \times 10^{-3} \sim 6.65 \times 10^{-2}$  Pa ( $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$  Torr) とするとよい。圧力がこれより高くなると、Eガンの動作が不安定となり、組成制御が極めて困難になってくる。硫化水素の導入量としては、真空系の能力にもよるが5～200SCCM、特に10～30SCCMが好ましい。

## 【0035】

また、必要により蒸着時に基板を移動、または回転させてもよい。基板を移動、回転させることにより、膜組成が均一となり、膜厚分布のバラツキが少なくなる。

## 【0036】

基板を回転させる場合、基板の回転数としては、好ましくは10回/min以上、より好ましくは10～50回/min、特に10～30回/min程度である。基板の回転数が速すぎると、真空チャンバーへの導入時にシール性などの問題が発生しやすくなる。また、遅すぎると槽内の膜厚方向に組成ムラが生じ、作製した発光層の特性が低下してくる。基板を回転させる回転手段としては、モータ、油圧回転機構等の動力源と、ギア、ベルト、プーリー等を組み合わせた動力伝達機構・減速機構等を用いた公知の回転機構により構成することができる。

## 【0037】

抵抗加熱またはK-セル蒸発源の”るつぼ”ないしボートは蒸着される材料と容易に化学反応せず、所定の温度に耐えうるものが好ましく、例えばパイロライティックボロンナイトライド(PBN)、アルミナ、マグネシア等のセラミック

ス、石英等が挙げられ、特にPBN等が好ましい。

【0038】

蒸発源や基板を加熱する加熱手段は所定の熱容量、反応性等を備えたものであればよく、例えばタンタル線ヒータ、シースヒータ、カーボンヒータ等が挙げられる。加熱手段による加熱温度は、好ましくは100～1400℃程度、温度制御の精度は、1000℃で±1℃、好ましくは±0.5℃程度である。

【0039】

本発明の発光層を形成するための装置の構成例の一つを図1に示す。ここでは、 $\text{SmAl}_2\text{S}_4$  : Euを例にとる。図において、真空層11内には、発光層が形成される基板12と、Sm蒸発源となるK-セル14、および硫化アルミニウム蒸発源となるEB蒸発源15が配置されている。真空槽11は、排気ポート11aを有し、この排気ポートからの排気により、真空槽11内を所定の真空度に行きわたっている。また、この真空槽11は、硫化水素ガス( $\text{H}_2\text{S}$ )を導入する原料ガス導入ポート11bを有している。

【0040】

基板12は基板ホルダー12aに固定され、この基板ホルダー12aの固定軸12bは図示しない回転軸固定手段により、真空槽11内の真空度を維持しつつ、外部から回転自在に固定されている。そして、図示しない回転手段により、必要に応じて所定の回転数で回転可能なようになっている。また、基板ホルダー12aには、ヒーター線などにより構成される加熱手段13が密着・固定されていて、基板を所望の温度に加熱、保持できるようになっている。

【0041】

Sm蒸発源となるK-セル14には、蒸発材料となるSm金属材料14aが納められている。このK-セル14は、図示しない加熱手段により加熱され、所望の蒸発速度で金属材料を蒸発させるようになっている。硫化アルミニウム蒸発手段となるEB（エレクトロンビーム）蒸発源15は、発光中心の添加された硫化アルミニウム15aが納められる”るつぼ”50と電子放出用のフィラメント51aを内蔵した電子銃51とを有する。この電子銃51には、交流電源52およびバイアス電源53が接続されている。

## 【 0 0 4 2 】

このような装置を用い、K-セル 1 4 から蒸発させた S m 材料の蒸気と、E B 蒸発源 1 5 から蒸発させた硫化アルミニウム蒸気と、真空槽 1 1 内に導入された硫化水素ガスとを基板 1 2 上に堆積、結合させ、発光層が形成される。そのとき、必要により基板 1 2 を回転させることにより、堆積される発光層の組成と膜厚分布をより均一なものとすることができる。

## 【 0 0 4 3 】

以上述べたように、本発明の蛍光薄膜材料および蒸着による製造方法、によると、高輝度に発光する蛍光体薄膜が容易に形成可能となる。

## 【 0 0 4 4 】

本発明の発光層 3 を用いて無機 E L 素子を得るには、例えば、図 2 に示すような構造とすればよい。基板 1、電極 5、6、厚膜絶縁層 2、薄膜絶縁層 4 のそれぞれの間には、密着を上げるための層、応力を緩和するための層、反応を防止する層、など中間層を設けてもよい。また厚膜表面は研磨したり、平坦化層を用いるなどして平坦性を向上させてもよい。

## 【 0 0 4 5 】

図 2 は本発明の発光層を用いた無機 E L 素子の構造を示す一部断面斜視図である。図 2 において、基板 1 上には所定パターンの下部電極 5 が形成されていて、この下部電極 5 上に厚膜の第 1 の絶縁層（厚膜誘電体層）2 が形成されている。また、この第 1 の絶縁層 2 上には、発光層 3、第 2 の絶縁層（薄膜誘電体層）4 が順次形成されるとともに、第 2 の絶縁層 4 上に前記下部電極 5 とマトリクス回路を構成するように上部電極 6 が所定パターンで形成されている。

## 【 0 0 4 6 】

基板として用いる材料は、厚膜形成温度、および E L 蛍光層の形成温度、E L 素子のアニール温度に耐えうる耐熱温度ないし融点が 6 0 0 ℃ 以上、好ましくは 7 0 0 ℃ 以上、特に 8 0 0 ℃ 以上の基板を用い、その上に形成される発光層等の機能性薄膜により E L 素子が形成でき、所定の強度を維持できるものであれば特に限定されるものではない。具体的には、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、フォルステライト ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、ステアタイト ( $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )、ムライト

( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )、ベリリア ( $\text{BeO}$ )、窒化アルミニウム ( $\text{AlN}$ )、窒化シリコン ( $\text{SiN}$ )、炭化シリコン ( $\text{SiC} + \text{BeO}$ ) 等のセラミック基板、結晶化ガラスなど耐熱性ガラス基板を挙げることができる。これらの耐熱温度はいずれも  $1000^\circ\text{C}$  程度以上である。これらのなかでも特にアルミナ基板、結晶化ガラスが好ましく、熱伝導性が必要な場合にはベリリア、窒化アルミニウム、炭化シリコン等が好ましい。

## 【0047】

また、このほかに、石英、熱酸化シリコンウエハー等、チタン、ステンレス、インコネル、鉄系などの金属基板を用いることもできる。金属等の導電性基板を用いる場合には、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造が好ましい。

## 【0048】

誘電体厚膜材料（第1の絶縁層）としては、公知の誘電体厚膜材料を用いることができる。さらに比較的誘電率の大きな材料が好ましい。

## 【0049】

例えばチタン酸鉛系、ニオブ酸鉛系、チタン酸バリウム系等の材料を用いることができる。

## 【0050】

誘電体厚膜の抵抗率としては、 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  以上、特に  $10^{10} \sim 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$  程度である。また比較的高い誘電率を有する物質であることが好ましく、その誘電率  $\epsilon$  としては、好ましくは  $\epsilon = 100 \sim 10000$  程度である。膜厚としては、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$  が好ましく、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$  が特に好ましい。

## 【0051】

絶縁層厚膜の形成方法は、特に限定されず、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$  厚の膜が比較的容易に得られる方法が良いが、ゾルゲル法、印刷焼成法などが好ましい。

## 【0052】

印刷焼成法による場合には、材料の粒度を適当に揃え、バインダーと混合し、適当な粘度のペーストとする。このペーストを基板上にスクリーン印刷法により形成し、乾燥させる。このグリーンシートを適当な温度で焼成し、厚膜を得る。

## 【0053】



薄膜絶縁層（第2の絶縁層）の構成材料としては、例えば酸化シリコン（ $\text{SiO}_2$ ）、窒化シリコン（ $\text{SiN}$ ）、酸化タンタル（ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）、チタン酸ストロンチウム（ $\text{SrTiO}_3$ ）、酸化イットリウム（ $\text{Y}_2\text{O}_3$ ）、チタン酸バリウム（ $\text{BaTiO}_3$ ）、チタン酸鉛（ $\text{PbTiO}_3$ ）、PZT、ジルコニア（ $\text{ZrO}_2$ ）、シリコンオキシナイトライド（ $\text{SiON}$ ）、アルミナ（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）、ニオブ酸鉛、PMN-PT系材料等およびこれらの多層または混合薄膜を挙げることができ、これらの材料で絶縁層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ソルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよい。この場合の絶縁層の膜厚としては、好ましくは50～1000nm、特に100～500nm程度である。

## 【0054】

電極（下部電極）は、少なくとも基板側または第1の誘電体内に形成される。厚膜形成時、さらに発光層と共に熱処理の高温下にさらされる電極層は、主成分としてパラジウム、ロジウム、イリジウム、レニウム、ルテニウム、白金、タンタル、ニッケル、クロム、チタン等の1種または2種以上の通常用いられている金属電極を用いればよい。

## 【0055】

また、上部電極となる他の電極層は、通常、発光を基板と反対側から取り出すため、所定の発光波長域で透光性を有する透明な電極が好ましい。透明電極は、基板が透明であれば、発光光を基板側から取り出すことが可能なため下部電極に用いてもよい。この場合、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ITO}$ などの透明電極を用いることが特に好ましい。 $\text{ITO}$ は、通常 $\text{In}_2\text{O}_3$ と $\text{SnO}$ とを化学量論組成で含有するが、 $\text{O}$ 量は多少これから偏倚していてもよい。 $\text{In}_2\text{O}_3$ に対する $\text{SnO}_2$ の混合比は、1～20質量%、さらには5～12質量%が好ましい。また、 $\text{IZO}$ での $\text{In}_2\text{O}_3$ に対する $\text{ZnO}$ の混合比は、通常、12～32質量%程度である。

## 【0056】

また、電極は、シリコンを有するものでも良い。このシリコン電極層は、多結晶シリコン（ $\text{p-Si}$ ）であっても、アモルファス（ $\text{a-Si}$ ）であってもよく、必要により単結晶シリコンであってもよい。

## 【0057】

電極は、主成分のシリコンに加え、導電性を確保するため不純物をドーピングする。不純物として用いられるドーパントは、所定の導電性を確保しうるものであればよく、シリコン半導体に用いられている通常のドーパントを用いることができる。具体的には、B、P、As、Sb、Al等が挙げられ、これらのなかでも、特にB、P、As、SbおよびAlが好ましい。ドーパントの濃度としては0.001～5at%程度が好ましい。

## 【0058】

これらの材料で電極層を形成する方法としては、蒸着法、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法、印刷焼成法など既存の方法を用いればよいが、特に、基板上に内部に電極を有した厚膜を形成した構造を作製する場合、誘電体厚膜と同じ方法が好ましい。

## 【0059】

電極層の好ましい抵抗率としては、発光層に効率よく電界を付与するため、 $1\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に $0.003 \sim 0.1\ \Omega \cdot \text{cm}$ である。電極層の膜厚としては、形成する材料にもよるが、好ましくは $50 \sim 2000\ \text{nm}$ 、特に $100 \sim 1000\ \text{nm}$ 程度である。

## 【0060】

以上、本発明の発光層を無機EL素子に応用する場合について説明したが、本発明の蛍光体薄膜を用いることが可能な素子であれば他の形態の素子、赤、青、緑に発光する素子を用いればディスプレイ用のフルカラーパネルに応用することができる。

## 【0061】

## 【実施例】

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

## 〔実施例1〕

図1に本発明の製造方法に用いることができる蒸着装置の一例を示す。ここでは、K-セルに代わりEガン2台を用いた。

## 【0062】

Eu を 5 mol% 添加した  $Al_2S_3$  粉を入れた EB 源 15、金属 La を入れた EB 源 14 を真空槽 11 内に設け、それぞれの源より同時に蒸発させ、400℃ に加熱し、回転させた基板上に  $LaAl_2S_4$  : Eu 層を成膜した。各々の蒸発源の蒸発速度は、 $LaAl_2S_4$  の成膜速度で 1 nm/sec になるように調節し、かつ  $La : Al_2S_3$  のモル比が 1 : 1 となるように調節した。このとき  $H_2S$  ガスを 20 SCCM 導入した。薄膜形成後 900℃ の真空中で 10 分間アニールした。

## 【0063】

$LaAl_2S_4$  : Eu 薄膜を蛍光 X 線分析により組成分析した結果、原子比で  $Ba : Al : S : Eu = 12.3 : 25.1 : 50.0 : 0.65$  であった。

## 【0064】

さらにこの発光層を用いた EL 素子を作製した。電極に 1 kHz のパルス幅 50  $\mu$  S の電界を印加することにより、300 cd/m<sup>2</sup> の青色発光輝度が再現良く得られた。

## 【0065】

## &lt;実施例 2&gt;

実施例 1 において、希土類金属として、La に代えて Nd および  $Al_2S_3$  に代えて  $Ga_2S_3$  を用いたところ、ほぼ同様な結果が得られた。この場合緑の発光が得られた。

## 【0066】

## &lt;実施例 3&gt;

実施例 1 において、希土類金属として、La に代えて Y および  $Al_2S_3$  に代えて  $In_2S_3$  を用いたところ、ほぼ同様な結果が得られた。この場合赤色の発光が得られた。

## 【0067】

## &lt;実施例 4&gt;

実施例 1 において、希土類金属として、La に代えて Eu および Eu に代えて Ce を用いたところ、ほぼ同様な結果が得られた。この場合青色の発光が得られた。

## 【0068】

以上のように本発明の蛍光体薄膜は、フィルタを用いなくとも色純度の良好でかつ高輝度に発光する赤、緑、青の蛍光体薄膜材料および、同一の製膜手法や製膜装置を用いて高い輝度を得ることが可能となる。

【 0 0 6 9 】

また、化学的あるいは物理的な性質が類似した、蛍光体母体材料や発光中心材料を用いることにより、フルカラー E L パネルの製造工程を簡略化し、輝度のバラツキ少なく、歩留まりを上げ、製造コストを低減することを可能とすることができる。

【 0 0 7 0 】

本発明の製造方法は組成制御が再現よく行われ、蛍光体薄膜の母体材料である硫化物のイオウ不足と不純物の混入を解決し、輝度の高い発光層が得られることがわかる。

【 0 0 7 1 】

また、このような薄膜を用いた E L 素子は、発光特性に優れ、特に、多色 E L 素子やフルカラー E L 素子を形成する際、再現良く発光層を製造することができ、実用的価値が大きい。

【 0 0 7 2 】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、フィルタを必要としない、色純度の良好な、特にフルカラー E L 用の R G B に適した蛍光体薄膜とその製造方法および E L パネルを提供することができる。

【 0 0 7 3 】

また、フルカラー E L パネルの製造工程を簡略化し、輝度のバラツキ少なく、歩留まりを上げ、製造コストを低減することが可能な蛍光体薄膜とその製造方法および E L パネルを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の方法が適用可能な装置、または本発明の製造装置の構成例を示す概略断面図である。

【図 2】

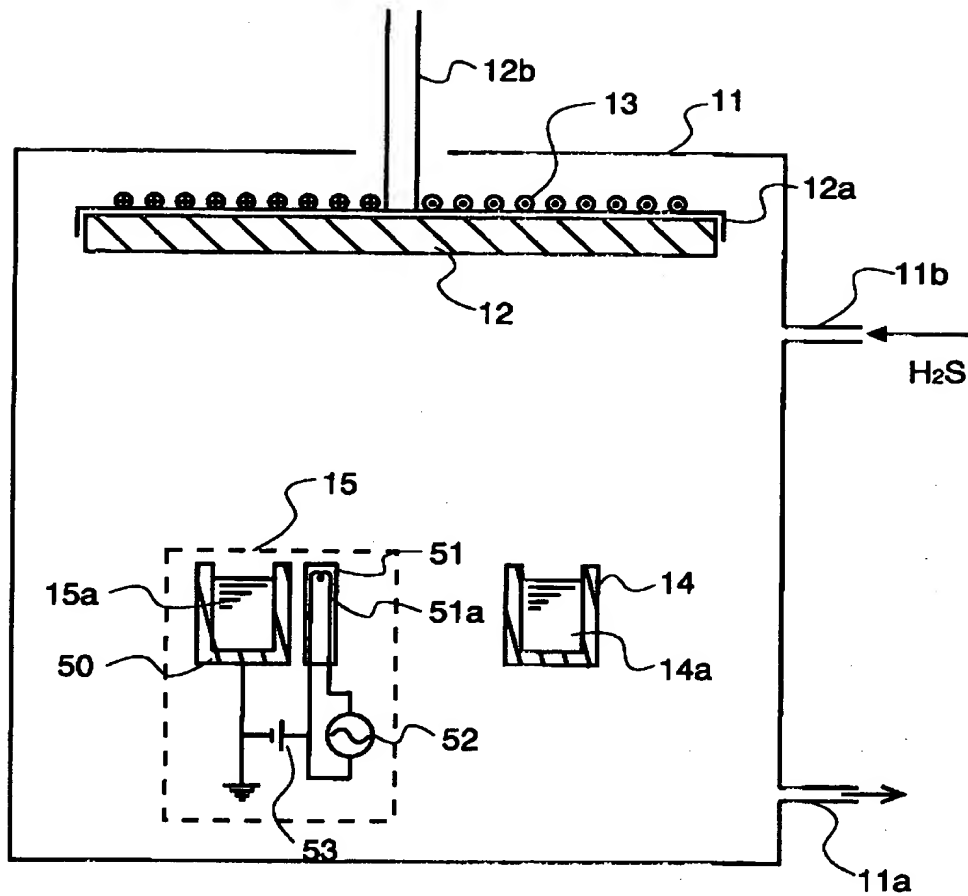
本発明の方法、装置により製造可能な無機 E L 素子の構成例を示す一部断面図である。

【符号の説明】

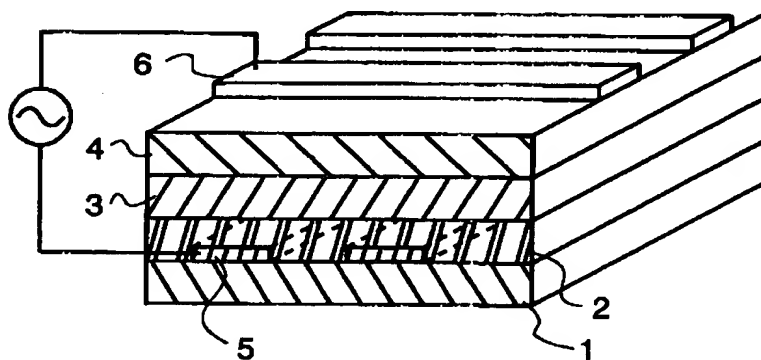
- 1      基板
- 2      第 1 の絶縁層（誘電体層）
- 3      蛍光体薄膜（発光層）
- 4      第 2 の絶縁層（誘電体層）
- 5      下部電極
- 6      上部電極（透明電極）
- 1 1    真空槽
- 1 2    基板
- 1 3    加熱手段
- 1 4    K - セル
- 1 5    E B 蒸発源

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フィルタを必要としない、色純度の良好な、特にフルカラー E L 用の R G B に適した蛍光体薄膜とその製造方法および E L パネルを提供する。

【解決手段】 母体材料が希土類チオアルミネート、希土類チオガレード、希土類チオインレート、および希土類チオセレネートから選ばれた少なくとも 1 つの化合物を主成分とし、母体材料に用いた希土類元素と異なる希土類元素を発光中心として添加した構成の蛍光体薄膜その製造方法および E L パネルとした。

【選択図】 図 1

特2000-115666

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-115666
受付番号	50000484360
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成12年 4月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 4月17日
-------	-------------

次頁無



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名	ティーディーケイ株式会社